

PELÍCULAS FORMADAS IN SITU A PARTIR DE HIDROGELES BIOPOLIMÉRICOS PARA LA LIMPIEZA DE ESCULTURAS

Rivas, G.⁽¹⁾; Cachile, M.⁽²⁾; Francois N.J.⁽¹⁾

(1) Grupo de Aplicaciones de Materiales Biocompatibles- Facultad de Ingeniería-UBA
Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (UBA-CONICET)

(2) CONICET y Grupo de Medios Porosos - LIA

Paseo Colón 850, 5ºPiso, CABA- Teléfono: 43430891 interno 1208- gcrivas@fi.uba.ar

Palabras clave: limpieza, películas, agar, pectina, superficies de yeso y piedra.

RESUMEN

La limpieza es una etapa fundamental en la conservación y mantenimiento del patrimonio cultural. El criterio indispensable es que sea altamente efectiva en la remoción de depósitos no deseables y a la vez debe resultar selectiva sin producir modificaciones en el soporte [1].

El objetivo de este trabajo es proponer un nuevo protocolo de limpieza de superficies de manera sencilla y efectiva, utilizando hidrogeles generadores de películas.

Se propone un nuevo enfoque ambientalmente amigable utilizando hidrogeles preparados con agar y pectina en distintas proporciones para preparar películas aptas para la limpieza.

El agar y la pectina son polisacáridos solubles en agua capaces de generar redes tridimensionales que producen geles físicos termorreversibles.

Se obtuvieron los ángulos de contacto entre los hidrogeles y las placas de yeso preparadas como modelo del soporte a limpiar, a modo de evaluación de la afinidad entre la superficie a tratar y la película polimérica.

A fin de caracterizar la efectividad de la metodología propuesta y evaluar el posible daño ocasionado luego de retirar las películas formadas in situ, se analizaron micrográficas de barrido electrónico (SEM) en películas solas y después del contacto con la placa de yeso.

INTRODUCCIÓN

El agar fue descubierto en Japón a mediados del siglo XVII. El nombre tradicional japonés para este producto es “Kanten”. La palabra agar o agar-agar, que es utilizada actualmente, procede del malayo, y significa jalea. En el siglo XIX, los emigrantes chinos llevaron a Malasia el producto japonés, adaptando a él el nombre de “agar-agar”.

Este polímero está constituido por una mezcla de dos polisacáridos: la agarpectina y la agarosa. Se obtiene de la pared celular de varias especies de algas rojas de los géneros “Gelidium, Euchema y Gracilaria”, entre otros [2]. La agarosa, fracción gelificante, es una molécula lineal neutra, esencialmente libre de sulfatos, que

consiste en cadenas repetidas de unidades alternadas β -1,3 D-galactosa y α -1,4 3,6-anhidro-L-galactosa. La agarpectina, fracción no-gelificante, es un polisacárido sulfatado (3% - 10% de sulfato) compuesto de agarosa y porcentajes variados de éste, ácido D-glucurónico y pequeñas cantidades de ácido pirúvico [3].

El agar tiene numerosas aplicaciones debido a sus propiedades gelificantes; en biología se lo utiliza en la preparación de medios de cultivo [4], en química, en el armado de puentes salinos de celdas galvánicas [5]; en la industria farmacéutica, en la elaboración de cápsulas para la liberación controlada de drogas [6] y en la industria alimenticia como agente espesante [1]. Cuando se calienta una suspensión acuosa de agar a más de 80°C, se forma una estructura helicoidal, que se reordena progresivamente y gelifica durante el enfriamiento, a menos de 40°C. Estos geles termorreversibles, se caracterizan por tener cadenas de doble hélice con interacciones puente hidrógeno [7]. Las terminaciones de las cadenas permanecen en forma de hélice, y son capaces de unirse a otros restos terminales y formar un retículo tridimensional [8].

La microestructura resultante tiene un alto nivel de ordenamiento, con gran número de poros, los cuales presentan una distribución de tamaño homogénea, favoreciendo la retención de agua [9]. Cuando se aplica el agar como “compresa” acuosa, sobre un material de yeso o de piedra con depósitos solubles, se favorece la disolución de los mismos logrando su remoción de la superficie a limpiar.

La pectina es un heteropolisacárido complejo, que se encuentra principalmente en las paredes celulares de la mayoría de las plantas. Está formado por un esqueleto compuesto por uniones (1 \rightarrow 4) de ácido α -D-galaturónico, donde algunos de los cuales están metil-esterificados naturalmente [10] y posee, además, residuos de (1 \rightarrow 2) α -L- ramnosa.

Las formulaciones con películas poliméricas frecuentemente requieren del agregado de un agente plastificante, a fin de disminuir la fragilidad y, a su vez, de permitir su fácil remoción del soporte [11]. Las moléculas de plastificante producen una disminución de las fuerzas intermoleculares a lo largo de las cadenas del polímero, mejorando las propiedades de flexibilidad, extensibilidad, dureza y resistencia a la ruptura de los films y además, de producir una disminución a la resistencia mecánica y a las propiedades de barrera [12].

Los plastificantes más utilizados en la elaboración de películas son los polioles, por ejemplo, el glicerol, sorbitol, y polietilenglicol; mono y di-oligosacáridos; lípidos y sus derivados [13].

En este trabajo se evalúa la influencia de la composición polimérica de películas preparadas con mezclas de agar-pectina aplicables a la limpieza de esculturas realizadas en yeso, a través del análisis de microscopía SEM y la medición de ángulos de contacto.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Características de los Materiales

Materiales y Reactivos:

Para la elaboración de las muestras de yeso sobre las que se ensayaron las películas se utilizó Yeso París (Pescio ®, yesos dentales).

Las películas se prepararon con Agar bacteriológico, (Laboratorios Britania, Argentina) y pectina cítrica, (DGM – Materias Primas y Aditivos para la Industria Alimentaria).

El plastificante seleccionado es la glicerina 87% (Laboratorios Cicarelli, Argentina, de grado analítico).

Metodología

I) Preparación de las placas de yeso

Se prepararon placas de yeso de 5 cm de diámetro con un espesor de $0,7 \pm 0,2$ cm, utilizando como molde placas de Petri.

El secado de las placas se realizó en una cámara cerrada a temperatura ambiente hasta peso constante antes de utilizarlas en los ensayos correspondientes. No se utilizó secado en estufa, para evitar la calcinación del sulfato de calcio que ocurre a una temperatura próxima a 100°C lo que ocasionaría la alteración del material por deshidratación molecular.

Las placas de yeso fueron sometidas a dos tratamientos diferentes:

- I) Yeso tipo 1: las muestras se guardaron en desecador, para evitar cualquier posible contaminación.
- II) Yeso Tipo 2: las muestras se colocaron a la intemperie durante 96 horas de manera de ser sometidas a los efectos de la polución ambiental

II) Preparación de las películas poliméricas

Se prepararon los geles disolviendo en agua suficiente cantidad de agar y pectina de manera de obtener películas con una proporción de agar:pectina entre 100:0 y 25:75. Se utilizó en todos los casos glicerol como agente plastificante.

Una vez obtenido el material polimérico en fase gel, se lo dispensa sobre las placas de yeso donde se forma la película in situ por el método de “casting” y evaporación de solvente.

III) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de la muestra y permite obtener una imagen tridimensional de la superficie de la misma. Para ello se trabaja enfocando y barriendo la superficie de la muestra con un haz de electrones en condiciones de alto vacío.

La observación de las muestras se realizó en un microscopio electrónico de barrido (SEM) Karl Zeiss NTS SUPRA 40, usando un recubrimiento de oro.

Para evaluar la acción de las películas sobre ambos tipos de sustratos, se aplicaron los geles y se dejaron actuar durante 30 minutos. Una vez retirada la película se utilizó SEM sobre ella, para evaluar la presencia de cristales de yeso, a modo de evaluación del daño estructural ocasionado por la acción de limpieza, y además si hubo remoción de suciedad depositada sobre el soporte.

IV) Medición de los ángulos de contacto

Las medidas de los ángulos de contacto indican el grado de mojabilidad cuando un líquido interactúa con un sólido. Ángulos de contacto pequeños (menores de 90°), corresponden a alta mojabilidad, y ángulos de contacto grandes, (mayores de 90°), corresponden a baja mojabilidad.

Se realizaron las mediciones de los ángulos de contacto para cada una de las formulaciones propuestas sobre las placas de yeso tipo 1.

Las fotografías de las gotas se tomaron con una cámara Nikon D80. El software utilizado para medir los ángulos fue Image J, utilizando el plugin “drop-analysis”.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos con la Microscopía Electrónica de Barrido sobre las películas aplicadas en las muestras de Yeso Tipo 1 (izquierda) y 2 (derecha), se pueden observar en las Figuras 1 a 6. La Magnificación utilizada es de 5 K X, excepto en las figuras donde se especifica otro aumento.

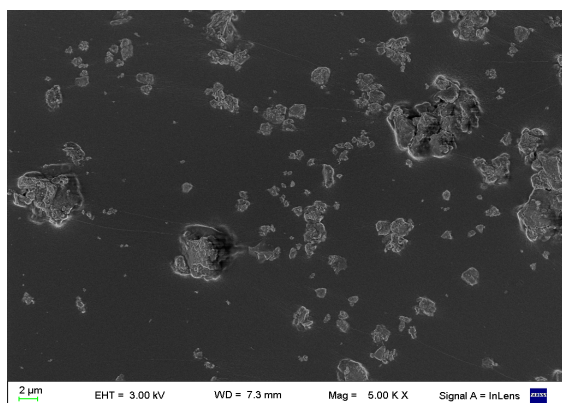


Figura 1 SEM de película de Agar-Pectina 100:0 sobre yeso tipo1

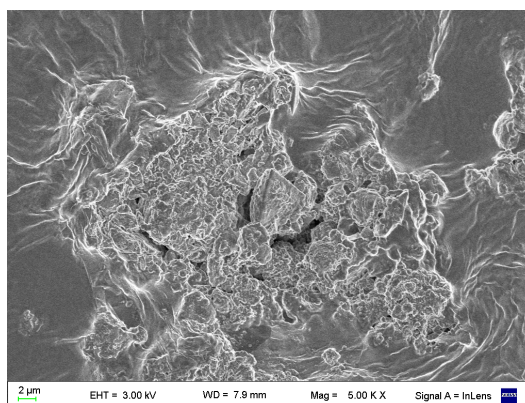


Figura 2 SEM de película de Agar-Pectina 100: 0 sobre yeso tipo 2. Magnificación 10 K X

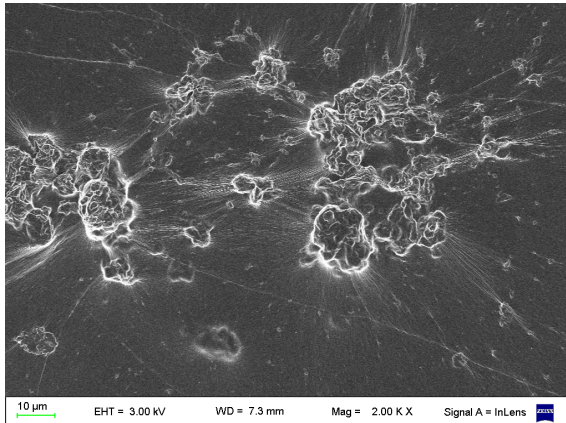


Figura 3 SEM de película de Agar-Pectina 50:50 sobre yeso tipo 1

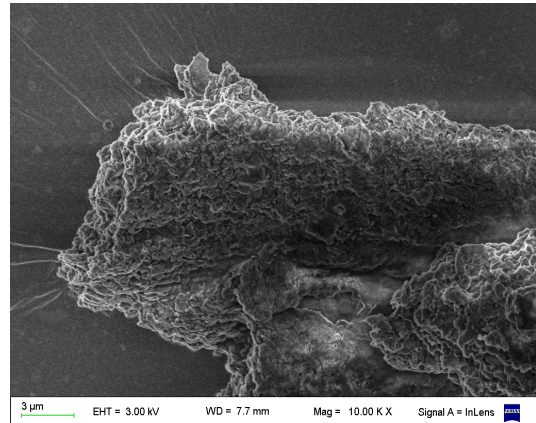


Figura 4 SEM de película de Agar-Pectina 50:50) sobre yeso tipo 2. Magnificación 10KX

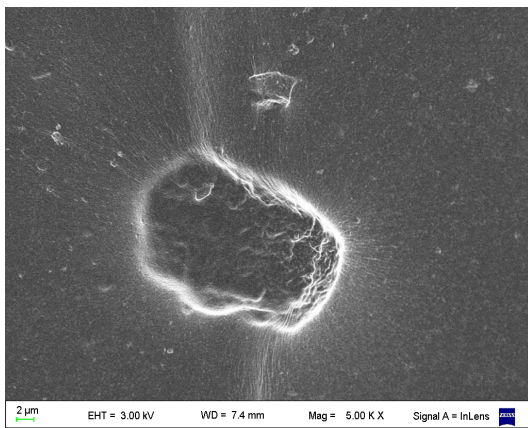


Figura 5 SEM de película de Agar-Pectina 75:25 sobre yeso tipo 1.

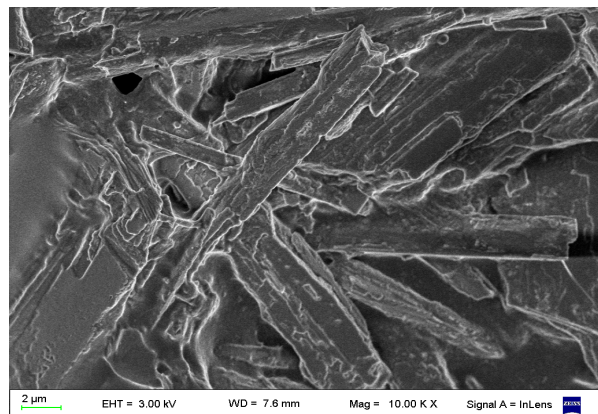


Figura 6 SEM de película a Agar-Pectina 75:25 sobre yeso tipo 2. Magnificación 10 KX.

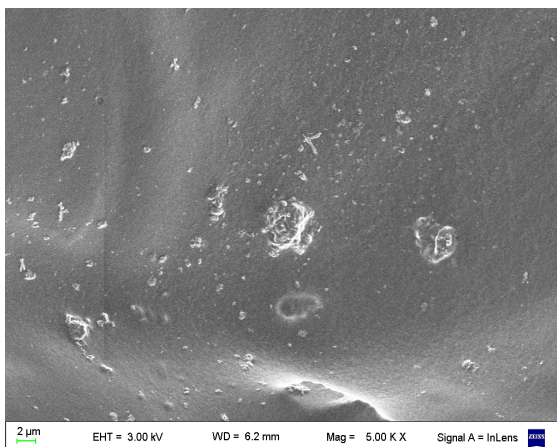


Figura 7 SEM de película de Agar-Pectina 25:75 sobre yeso tipo 1.

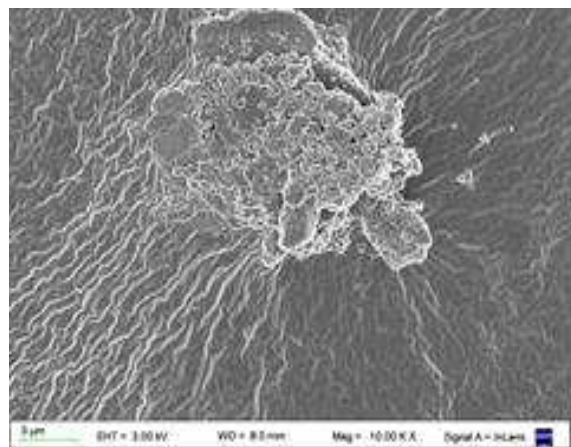


Figura 8 SEM de película de Agar-Pectina 25:75 sobre yeso tipo 2.

Se observa que la composición correspondiente a la mezcla 75:25 produce un desprendimiento de cristales del sustrato una vez removida la película.

Se midió la evolución del ángulo de contacto, en función del porcentaje de pectina, a distintos tiempos: 0, 20, 40, 60 y 80 s, obteniéndose los resultados que se presentan en la Figura 9.

Se determinó que la mezcla polimérica con mejor propiedad de mojado corresponde a un 50 % m/m de pectina a los 50 minutos de aplicación del hidrogel.

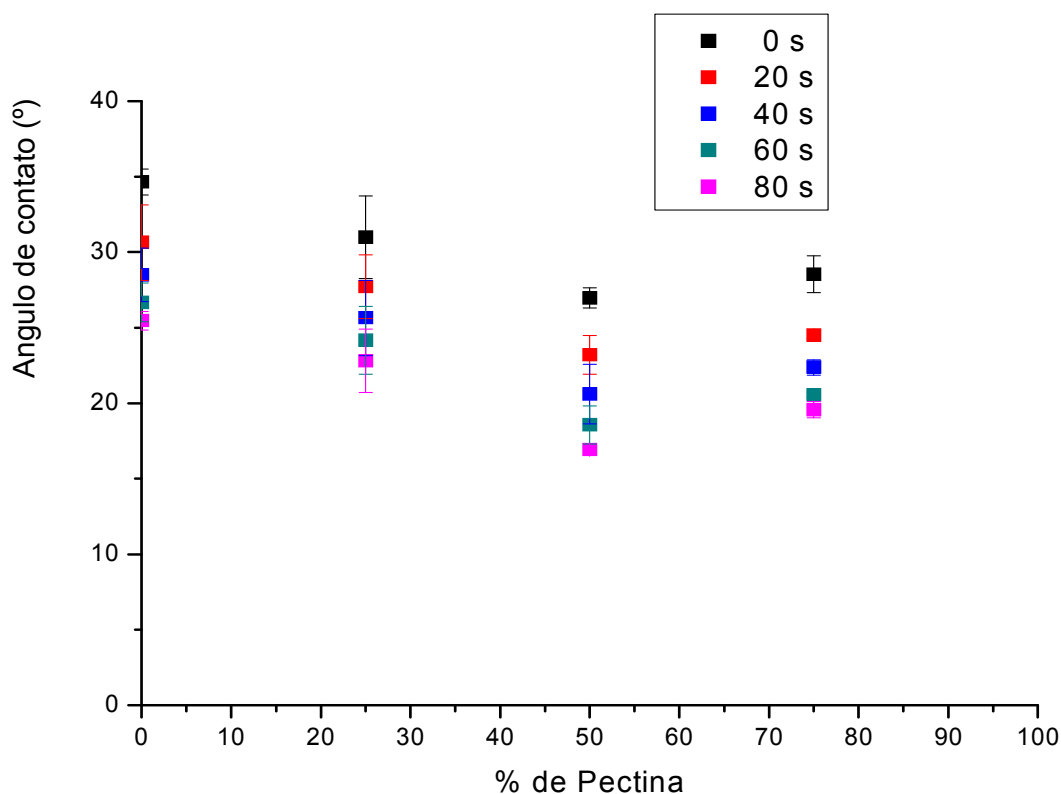


Figura 9: dependencia del ángulo del contacto en función de la composición de la mezcla polimérica a distintos tiempos

CONCLUSIONES

Todas las mezclas poliméricas permitieron la formación de la película en aproximadamente 30 minutos.

Se verificó que el ángulo de contacto decrece con el incremento del tiempo de aplicación para todas las composiciones ensayadas.

El agregado de pectina hasta un 50 % m/m mejora significativamente la mojabilidad del hidrogel, registrándose el menor ángulo de contacto con la

mencionada composición (Figura 9). Por otro lado, se observó que la incorporación de pectina aumenta el tiempo de formación de la película sobre la superficie de yeso.

La microscopía de barrido electrónico indica que la composición Agar-Pectina 75:25, resulta ser poco conveniente para ser utilizada como método de limpieza, debido a que remueve parte del soporte, puesto que se observan cristales de sulfato de calcio en la película removida (Figura 6).

De acuerdo con los datos obtenidos, las composiciones más apropiadas para remover depósitos son: Agar-Pectina 25:75 y Agar-Pectina 50:50, considerando que ambas tienen una buena mojabilidad y a la vez, no dañan la superficie.

REFERENCIAS

- [1] Davide Gulotta, Daniela Saviello, Francesca Gherardi, Lucia Toniolo, Marilena Anzani, Alfiero Rabbolini and Sara Goidanich. "Setup of a sustainable indoor cleaning methodology for the sculpted stone surfaces of the Duomo of Milan". Gulotta et al. *Heritage Science*. 2014, 2:6.
- [2] José Vicente Grafía Sales, José Manuel Simón Cortés, M^a Victoria Vivancos Ramón, Carmen Duréndez Hernández y M^a Ángeles Máñez Cardo. "Proceso de Intervención en la restauración de los modelos académicos de la facultad de Bellas Artes". Arché Publicación del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la UPV. Núms 6 y 7- 2011 y 2012.
- [3] Especificaciones AgarGel ® R. Dr. Samuel Porto, 351 cj. 51. CEP 04054-010. Saúde Sao Paulo SP. Brasil.
- [4] Wang M, Ha Y: "An electrochemical approach to monitor pH change in agar media during plant tissue culture". *Biosens Bioelectron* 2007, 22(11):2718–2723.
- [5] An L, Zhao TS, Zeng L: Agar chemical hydrogel electrode binder for fuel-electrolyte-fed fuel cells. *Appl Energy* 2013, 109:67–71.
- [6] Santoro M, Marchetti P, Rossi F, Perale G, Castiglione F, Mele A, Masi M: "Smart approach to evaluate drug diffusivity in injectable agar-carbomer hydrogels for drug delivery". *J Phys Chem B* 2011, 115(11):2503–2510.
- [7] Davies E, Huang Y, Harper JB, Hook JM, Thomas DS, Burgar IM, Lillford PJ: "Dynamics of water in agar gels studied using low and high resolution 1H NMR spectroscopy". *Int J Food Sci Tech* 2010, 45(12):2502–2507.
- [8] Medina-Esquivel R, Freile-Pelegrin Y, Quintana-Owen P, Yáñez-Limón JM, Alvarado-Gil JJ: "Measurement of the sol–gel transition temperature in agar". *Int J Thermophys* 2008.
- [9] Pernodet N, Maaloum M, Tinland B: "Pore size of agarose gels by atomic force microscopy". *Electrophoresis* 1997, 18(1): 55–58.
- [10] Stephen, A. M., & Phillips, G. O. (2006). "Food polysaccharides and their applications". Boca Raton, FL: Taylor & Francis.
- [11] Hernandez-Izquierdo, V. M., & Krochta, J. M. (2008). "Thermoplastic processing of proteins for film formation e a review". *Journal of Food Science*, 73, 30-39.
- [12] Karbowiak, T., Hervet, H., Léger, L., Champion, D., Debeaufort, F., & Voilley, A. (2006). "Effect of plasticizers (water and glycerol) on the diffusion of a small molecule in

ι-carragennan biopolymer films for edible coating application". *Biomacromolecules*, 7, 2011-2019.

[13] Gilbert, V., Rouabhia, M., Wang, H., Arnould, A.-L., Remondetto, G., & Subirade, M. (2005). "Characterization and evaluation of whey protein based biofilms as substrates for in vitro cell cultures". *Biomaterials*, 26, 7471-7480.